

PCT/JP02/13502

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.12.02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年12月27日

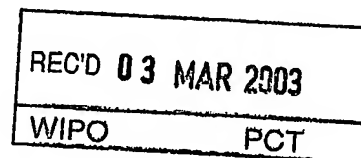
出 願 番 号

Application Number:

特願2001-398425

[ST.10/C]:

[JP2001-398425]



出 願 人

Applicant(s):

株式会社フジクラ

BEST AVAILABLE COPY

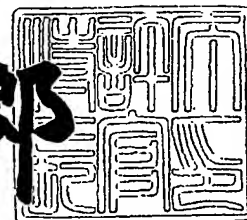
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3005948

【書類名】 特許願

【整理番号】 20010502

【提出日】 平成13年12月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D 5/24

【発明の名称】 導電性組成物

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県佐倉市六崎 1 4 4 0 番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内

【氏名】 高橋 克彦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県佐倉市六崎 1 4 4 0 番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内

【氏名】 大森 喜和子

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県佐倉市六崎 1 4 4 0 番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内

【氏名】 遠藤 正徳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区木場一丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内

【氏名】 安原 光

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市下京区中堂寺南町 1 7 京都リサーチパーク 株式会社 関西新技術研究所内

【氏名】 在間 弘朗

【特許出願人】

【識別番号】 000005186

【氏名又は名称】 株式会社フジクラ

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704943

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒子状銀化合物を含む導電性組成物。

【請求項 2】 粒子状銀化合物と還元剤を含む導電性組成物。

【請求項 3】 粒子状銀化合物が、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀、アセチルアセトン銀錯体の 1 種または 2 種以上である請求項 1 または 2 記載の導電性組成物。

【請求項 4】 粒子状銀化合物の平均粒径が、 $0.01 \sim 10 \mu m$ である請求項 1 または 2 記載の導電性組成物。

【請求項 5】 請求項 1 または 2 記載の導電性組成物を塗布し、加熱する導電性被膜の形成方法。

【請求項 6】 請求項 5 記載の形成方法で得られ、銀粒子が互いに融着している導電性被膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、導電性ペースト、導電性塗料、導電性接着剤などとして用いられる導電性組成物に関し、得られる導電性被膜の導電性を十分に高めるようにしたものである。

【0002】

【従来の技術】

従来の導電ペーストとしては、フレーク状の銀粒子にアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂などからなるバインダ、有機溶剤、硬化剤、触媒などを添加し混合して得られる銀ペーストが代表的なものである。

【0003】

この銀ペーストは、各種電子機器、電子部品、電子回路などに対して導電性接着剤、導電性塗料などとして広く使用されている。また、この銀ペーストをポリエチレンテレフタレートフィルムなどのプラスチックフィルム上にスクリーン印

刷などにより印刷して電気回路を形成したフレキシブル回路板もキーボード、各種スイッチなどのプリント回路板として用いられている。

【 0 0 0 4 】

この銀ペーストの使用方法は、対象物に各種塗布手段により塗布し、常温で乾燥するかあるいは 150°C 程度に加熱して、導電性被膜とすることで行われている。

そして、このようにして得られた導電性被膜の体積抵抗率は、製膜条件にもよるが、 $10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲であり、金属銀の体積抵抗率 $1.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ に比べて、 $10 \sim 100$ 倍の値となっており、金属銀の導電性にはとうてい及ばない値となっている。

【 0 0 0 5 】

このような従来の銀ペーストからなる導電性被膜の導電性が低い理由は、銀ペーストから得られた導電性被膜内では、銀粒子の一部のみが物理的に接触しており、接触点が少ないこと、また接触点での接触抵抗があること、一部銀粒子の間にバインダが残存しており、このバインダが銀粒子の直接的な接触を阻害していることなどによるものである。

【 0 0 0 6 】

このような銀ペーストの導電性の低さを改善するものとして、銀ペーストを対象物に塗布し、 800°C 程度に加熱し、バインダを焼却して除去するとともに銀粒子を溶融して、銀粒子が融着して一様に連続した金属銀の被膜とする方法がある。このようにして得られた導電性被膜の体積抵抗率は、 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度になり、金属銀のそれに近い導電性を持つものとなる。

【 0 0 0 7 】

しかし、このものでは、対象物が高温加熱に耐えるガラス、セラミックス、ホウロウなどの耐熱性材料に限られる欠点がある。

【 0 0 0 8 】

また、上述のフレキシブル回路板にあっては、そこに形成される電気回路の線幅を可能な限り細くすることが要求されているが、従来の銀ペーストでは、銀粒子が粒径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ のフレーク状であるため、原理的にフレーク状銀粒子の

粒径以下の線幅の回路を印刷することは不可能である。

【 0 0 0 9 】

しかも、電気回路の線幅を細くするにもかかわらず、十分な導電性を持たせることが同時に要求されており、この要求に応えるには電気回路の厚みをかなり厚くする必要がある。しかし、電気回路の厚みを厚くすると製膜が困難になり、回路自体の可撓性も大きく低下する不都合が生じる。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

よって、本発明における課題は、高温の製膜条件に依らずとも、金属銀に匹敵する低体積抵抗率、高導電性の導電性被膜が得られ、かつフレキシブル回路板などの電気回路を形成した場合にその電気回路の線幅を十分細くでき、その厚みを厚くする必要のない導電性組成物を得ることにある。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

かかる課題を解決するため、

請求項 1 にかかる発明は、粒子状銀化合物を含む導電性組成物である。

請求項 2 にかかる発明は、粒子状銀化合物と還元剤を含む導電性組成物である。

。

請求項 3 にかかる発明は、粒子状銀化合物が、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀、アセチルアセトン銀錯体の 1 種または 2 種以上である請求項 1 または 2 記載の導電性組成物である。

【 0 0 1 2 】

請求項 4 にかかる発明は、粒子状銀化合物の平均粒径が、 $0.01 \sim 10 \mu m$ である請求項 1 または 2 記載の導電性組成物である。

請求項 5 にかかる発明、請求項 1 または 2 記載の導電性組成物を塗布し、加熱する導電性被膜の形成方法である。

請求項 6 にかかる発明、請求項 5 記載の形成方法で得られ、銀粒子が互いに融着している導電性被膜である。

【 0 0 1 3 】

【作用】

粒子状銀化合物は、単なる加熱あるいは還元剤の共存下での加熱により、容易に金属銀粒子に還元され、この還元反応時の反応熱で析出した金属銀粒子が溶融し、互いに融着して高導電性の金属銀の被膜を形成する。このため、得られる導電性被膜は金属銀に匹敵する導電性を発揮する。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、実施の形態に基づいて、本発明を詳しく説明する。

本発明の導電性組成物に用いられる粒子状銀化合物とは、単なる加熱あるいは還元剤の存在下での加熱によって還元されて金属銀となる性質を有する固体粒子状の化合物である。

【0015】

この粒子状銀化合物の具体的なものとしては、酸化第1銀、酸化第2銀、炭酸銀、酢酸銀、アセチルアセトン銀錯体などが挙げられる。これらは2種以上を混合して使用することもできる。この粒子状銀化合物は、工業生産されたものを用いることができるほか、後述する水溶液からの反応によって得られたものを用いてもよい。

【0016】

この粒子状銀化合物の平均粒径は、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲とされ、還元反応条件；加熱温度、還元剤の有無、還元剤の還元力などに応じて適宜選択することができる。特に、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子状銀化合物を用いると還元反応の速度が速くなり好ましい。また、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下のものは銀化合物と他の化合物との反応によって生成したもの、例えば硝酸銀水溶液に水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液を攪拌下に滴下して反応させて酸化銀を得る方法によって製造することができる。この場合、溶液中に分散安定剤を添加して、析出した粒子状銀化合物の凝集を防止することが望ましい。

【0017】

本発明で使用される還元剤は、上述の粒子状銀化合物を還元するもので、還元反応後の副生成物が気体や揮発性の高い液体となり、生成された導電性被膜内に

残らないものが好ましい。このような還元剤の具体的なものとしては、エチレングリコール、ホルマリン、ヒドラジン、アスコルビン酸、各種アルコールなどが挙げられる。

この還元剤の使用量は、粒子状銀化合物 1 モルに対して 0 ～ 2 0 モル程度とすることが望ましい。反応効率や加熱による揮発を考慮とすると、等モルより多めに添加することが望ましいが、最大 2 0 モルを越えて添加してもその分は無駄になる。

【 0 0 1 8 】

また、粒子状銀化合物あるいは粒子状銀化合物と還元剤とを分散あるいは溶解し、液状の導電性組成物を得るために分散媒が使用される。この分散媒には、水、エタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、イソホロン、テルピネオール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ブチルセロソルブアセテートなどの有機溶剤が使用される。

【 0 0 1 9 】

また、上記還元剤が液状で粒子状銀化合物を分散するものであれば、還元剤が分散媒を兼ねることができ、このようなものにはエチレングリコール等がある。

この分散媒の種類を選択とその使用量は、粒子状銀化合物や製膜条件、例えばスクリーン印刷では刷版のメッシュ粗さや印刷パターンの精細度等によって異なり、最適な製膜ができるように適宜調整される。

【 0 0 2 0 】

また、分散剤を添加して平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子状銀化合物を良好に分散させて、粒子状銀化合物の二次凝集を防止することが好ましい。この分散剤には、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなどが用いられ、その使用量は粒子状銀化合物 1 0 0 重量部に対して 0 ～ 3 0 0 重量部とされる。

【 0 0 2 1 】

本発明の導電性組成物の第 1 の例は、上述の粒子状銀化合物を分散媒に分散したものである。また、必要に応じて分散剤が添加されていてもよい。この例で用いられる粒子状銀化合物は、その平均粒径が 1μ 以下の粒径の小さいものが還元

反応速度が速くなって好ましい。

【 0 0 2 2 】

また、この例の導電性組成物の粘度は、製膜条件によって異なるが、例えばスクリーン印刷の場合には 3 0 ～ 3 0 0 ポイズ程度が好ましい。

また、この例の導電性組成物の使用方法是、対象物にこれを適宜の手段で塗布したのち、これを単に加熱するだけでよい。加熱温度は 1 8 0 ～ 2 0 0 ℃、加熱時間は 1 0 秒 ～ 1 2 0 分程度とされる。

【 0 0 2 3 】

本発明の導電性組成物の第 2 の例は、粒子状銀化合物と還元剤を分散媒に分散、溶解したものである。この例でも必要に応じて分散剤を添加してもよい。この例で用いられる粒子状銀化合物の平均粒径は、小さいものに限られることはなく、0. 0 1 ～ 1 0 μ m の範囲であれば特に支障はなく、還元剤の存在により、1 μ m 以上の粒子でも、還元反応がスムーズに進行する。

また、この例の導電性組成物の粘度は、製膜条件によって異なるが、例えばスクリーン印刷の場合には 3 0 ～ 3 0 0 ポイズ程度が好ましい。

【 0 0 2 4 】

この例の導電性組成物の使用方法是、やはり対象物にこれを適宜の手段で塗布したのち、これを単に加熱するだけでよい。加熱温度は還元剤の存在により、先のものよりも低くてよく 1 4 0 ～ 1 6 0 ℃、加熱時間は 1 0 秒 ～ 1 2 0 分程度とされる。

なお、いずれの場合においても、対象物の表面を清浄にしておくことは当然である。

【 0 0 2 5 】

このようにして得られた本発明の導電性被膜では、粒子状銀化合物が還元され、還元された金属銀粒子が互いに融着して、連続した金属銀の薄い被膜となる。

図 1 は、このようにして得られた導電性被膜の一例を示す走査型電子顕微鏡写真である。この写真からも明らかなように、金属膜の連続した被膜となっていることが理解できる。

【 0 0 2 6 】

このため、本発明の導電性被膜の体積抵抗率は、 $3 \sim 8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ に至る値を示し、金属銀の体積抵抗率と同オーダーになる。

また、粒子状銀化合物の平均粒径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であるので、この導電性組成物を基材の印刷して形成した電気回路の線幅を $10 \mu\text{m}$ 以下とすることができ、しかも回路自体の導電性が極めて高いので、回路の厚みを厚くする必要もない。このため、回路の形成が容易であり、回路自体の可撓性も高いものとなる。

【0027】

さらに、導電性被膜形成のための加熱温度は、 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ あるいは $140 \sim 160^\circ\text{C}$ で十分であるので、耐熱性の低いプラスチックフィルムなどの対象物にも適用でき、高導電性被膜を形成することができるとともに対象物の熱劣化を招くこともない。

【0028】

さらに、得られる導電性被膜の体積抵抗率が極めて低いので、被膜の厚みを極めて薄くしても問題のない導電性を得ることができる。被膜厚みは、従来の導電性ペーストに対して体積抵抗率の低下に見合った分だけ薄くすることができる。例えば、 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の銀ペーストを使用した場合、 $50 \mu\text{m}$ の厚さの回路を要求される仕様の場合、本発明により $3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率を実現することで、 $3 \mu\text{m}$ の厚さにすることができる。

【0029】

また、得られる導電性被膜の基材側の面は、金属銀の光沢にとむ鏡面を呈するので、ガラス、プラスチックフィルムなどの透明基材の裏面あるいは基材から剥離した導電性被膜の基材側表面は、反射率の高い鏡として、家庭用、工業用等の用途に使用でき、例えばレーザー装置の共振器の反射鏡などに使用することができる。

【0030】

以下、具体例を示す。

イオン交換水 50 ml に硝酸銀 0.17 g を溶解し、これにヒドロキシプロピルセルロース（分散剤） $0.05 \sim 0.5 \text{ g}$ を溶解した水溶液を用意し、この水

溶液に、攪拌下 1 M 水酸化ナトリウム水溶液を 0. 9 ~ 5 m l 滴下し、攪拌を 1 0 ~ 3 0 分続け、酸化銀懸濁液とした。

【 0 0 3 1 】

ついで、メタノールにより酸化銀を 2 ~ 5 回洗浄し、余分なイオン類を除去した。こののち、エチレングリコール（還元剤）を 0. 0 6 ~ 1 g 加えて、混合してペースト状の本発明の導電性組成物を製造した。

【 0 0 3 2 】

この導電性組成物を厚さ 0. 1 m m のポリエチレンテレフタレートフィルムにスクリーン印刷で厚さ 5 ~ 1 0 μ m のパターンを形成したのち、これをオーブン中で、1 5 0 $^{\circ}$ C で 3 0 分 ~ 3 時間加熱した。

【 0 0 3 3 】

得られたパターンの体積抵抗率は、 $3 \sim 6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化銀から還元析出した銀粒子同士が融着接合していた。

【 0 0 3 4 】

比較のため、市販の銀ペースト（藤倉化成（株）製 商品名「FA-353」）を使用し、これを厚さ 0. 1 m m のポリエチレンテレフタレートフィルムにスクリーン印刷で厚さ 5 ~ 1 0 μ m のパターンを形成したのち、これをオーブン中で、1 5 0 $^{\circ}$ C で 3 0 分加熱した。

【 0 0 3 5 】

得られたパターンの体積抵抗率は、 $4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、銀フレーク同士が単に接触している状態であった。

また、市販の別の銀ペースト（アサヒ化学研究所製）を用いて同様にしてパターンを形成したところ、その体積抵抗率は、 $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、図 2 の走査型電子顕微鏡写真にあるように、銀フレーク同士が単に接触している状態であった。

【 0 0 3 6 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の導電性組成物によれば、極めて導電性の高い導電性被膜を得ることができる。また、その導電性被膜の形成は、比較的低い温度での加熱でなされるので、基材として耐熱性の低いプラスチック等を用いることができる。さらに、この導電性組成物で、電気回路を形成した際に、電気回路の線幅を十分狭くすることができ、その厚みを厚くする必要がない。

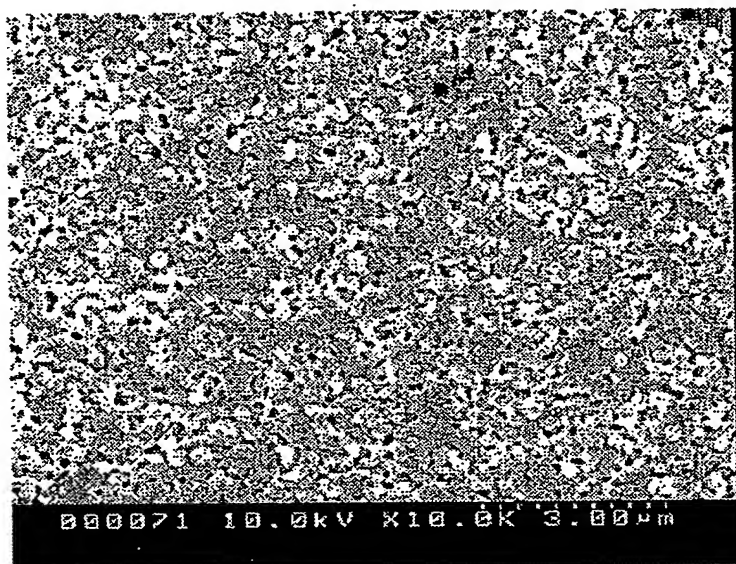
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の導電性組成物から得られた導電性被膜の表面の走査型電子顕微鏡写真である。

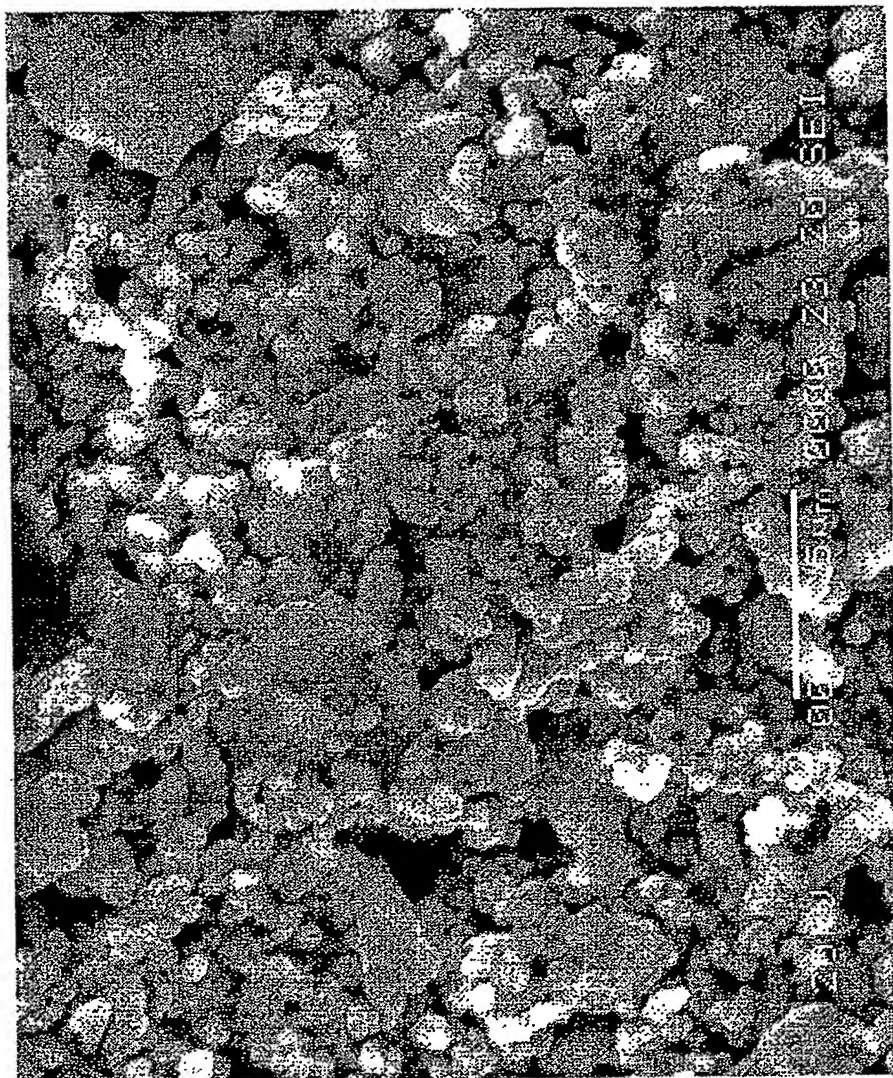
【図 2】 従来の銀ペーストから得られた導電性被膜の表面の走査型電子顕微鏡写真である。

【書類名】図面

【図1】



【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】高温の製膜条件に依らずとも、金属銀に匹敵する低体積抵抗率、高導電性の導電性被膜が得られ、かつフレキシブル回路板などの電気回路を形成した場合にその電気回路の線幅を十分細くでき、その厚みを厚くする必要のない導電性組成物を得ることにある。

【解決手段】導電性組成物を、粒子状銀化合物と分散媒あるいは粒子状銀化合物と還元剤と分散媒からなる組成物で構成する。この粒子状銀化合物には、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀、アセチルアセトン銀錯体などが用いられる。分散媒には、水、アルコールなどが用いられ、還元剤には、エチレングリコール、ホルマリン、ヒドラジンなどが用いられる。また、粒子状銀化合物の平均粒径を0.01～10 μm とすることが好ましい。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005186]

1. 変更年月日	1992年10月 2日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都江東区木場1丁目5番1号
氏 名	株式会社フジクラ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ ~~SKewed/SLANTED IMAGES~~
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.